Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 94
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention: **Sciences**

par

JOSY KLEPPER
Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Diplômé de l'École Nationale Supérieure
du Pétrole et des Combustibles Liquides.

Ire Thèse:

Contribution à la connaissance du traitement du brai de houille sous haute pression d'hydrogène et à haute température en présence de catalyseurs

IIme Thèse:

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 janvier 1932 devant la Commission d'examen:

MM. L. HACKSPILL, Président
G. HUGEL
H. WEISS
} Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 94
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

JOSY KLEPPER
Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Diplômé de l'École Nationale Supérieure
du Pétrole et des Combustibles Liquides.

Ire Thèse :

Contribution à la connaissance du traitement du brai de houille sous haute pression d'hydrogène et à haute température en présence de catalyseurs

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 janvier 1932 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
G. HUGEL
H. WEISS } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires FRÉCHET - G. FRIEDEL - GAULT - GIGNOUX - H. VILLAT.

Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
E. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique rationnelle
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN	Chimie organique
A. DANJON	Astronomie
P. de BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FŒX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE	Physique du Globe
H. MILLOUX	Mathématiques

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

CH. STŒHLING	Chimie appliquée
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico Chimie du Pétrole
P. SOLEILLET	Physique mathématique
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
J. JUNG	Geologie du Pétrole
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
A. CHRÉTIEN	Chimie appliquée
J. MARESQUELLE	Botanique
H. CARTAN	Mathématique
N.	Minéralogie

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MA CHÈRE MÈRE,

Témoignage de profonde gratitude.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la connaissance du traitement du brai de houille sous haute pression d'hydrogène et à haute température en présence de catalyseurs

Ce travail a été effectué sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Hugel, en partie à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole, et en partie à la Société des Hauts Fourneaux et Fonderies de Brebach (Territoire de la Sarre).

Je tiens à remercier Monsieur Hugel de la confiance qu'il a toujours placée dans mon travail.

Que dans ces lignes Monsieur le Directeur Général Boistel trouve la reconnaissance pour l'encouragement qu'il n'a pas cessé de me prodiguer.

INTRODUCTION.

Ce travail fait partie d'un ensemble d'études entreprises au laboratoire des recherches de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole sur l'hydrogénation destructive du brai. Il est la continuation logique de la thèse de M. Friess[1]) dans laquelle sont consignés les premiers résultats obtenus dans cette voie avec l'hydrure de sodium comme catalyseur hydrogénant. Il est complété, du moins en partie, par la thèse de M. Frangopol[2]) qui est consacrée à l'étude des propriétés physiques et chimiques des produits d'hydrogénation destructive du brai et qui a élucidé leur constitution chimique.

Notre travail se rapporte à l'influence des différents facteurs physiques sur la marche du processus d'hydrogénation destructive.

---

1) Thèse Friess, Strasbourg, 1931.
2) Thèse Frangopol, Strasbourg, 1931.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548010_0050

BIBLIOGRAPHIE.

Les publications relatives à l'influence des différents facteurs physiques sur la marche du processus d'hydrogénation destructive sont en nombre restreint et très peu complètes.

Déjà les communications de Bergius [3]) ne traitent cette importante question que sommairement.

La température, d'après lui, accélère les vitesses de réaction ainsi que doit l'illustrer le tableau suivant.

Températures C°	Durées (minutes)	Pourcentages de charbon transformé
460	60	11,5
480	15	12,6

L'augmentation de la vitesse d'hydrogénation destructive par la température est limitée; à température trop élevée, il y a cokéfaction du charbon, parce que la vitesse de cokéfaction augmente plus rapidement que la vitesse d'hydrogénation. Il existe un équilibre entre ces deux réactions et par conséquent une température optima qui donne le meilleur rendement en produits transformés. Les limites de températures entre lesquelles on peut opérer sont très étroites et s'étendent pratiquement sur une échelle de 30°.

La pression d'hydrogène exerce une influence visible sur la marche de l'opération. Une pression de 50 kg. à froid est impuissante à empêcher la cokéfaction. La quantité de charbon transformé augmente avec la pression d'hydrogène.

Le milieu dispersant n'a aucune importance d'après Bergius.

	Charbon à longues flammes
Sans addition	10% transformés
Goudron d'usine à gaz 230°	11,2
Goudron de cokerie 230°	8,9
Crésol D. A. B. 5	11,5
Fraction phénolée d'un goudron de cokerie	15,0

[3]) Z. für angew. Chemie t. 33. 1921. p. 341.
Z. V. D. I. 1925. t. 69. p. 1313 et 1359.

Les recherches de Graham [4]) ne sont toutefois pas d'accord sur ce point. Du moins pour des charbons anglais, les rendements en produits liquides sont très faibles, quand on opère sans milieu dispersant.

Les renseignements les plus précis se trouvent encore dans les publications de Fr. Fischer [5]). Des essais conduits avec des charges variables en matières à hydrogéner, on peut déduire l'influence du rapport du volume du charbon à celui de l'hydrogène sans que l'auteur en tire, soit volontairement, soit par oubli, des conclusions précises. Il dit seulement qu'un grand excès d'hydrogène augmente déjà à température relativement basse, à 430°, les rendements en produits volatils. Voilà les chiffres à ce sujet.

Conditions des opérations.

Charges		Pressions			Températures de réaction	Durées	
Charbons	Pierres	P init. 0°	P. max.	P. fin. 0°		d'éch.	de réaction
N° de l'essai gr	gr	kg	kg	kg	C°		
9) 75	100	77	203	74,75	424-433	1h 08min.	1h 03min.
7) 1000	1000	74.5	244	74	361-374	2h 10 »	45 »
8) 300	302	76,25	226	68 5	426-439	1h 04 »	25 »

Bilans de l'hydrogène.

Nombre de litres d'hydrogène disponibles	Nombre de litres d'hydr. disparus	Pourcentages de litres d'hydrogène disparus par rapport à l'hydrogène dispon. au début
N° de l'essai		
9) 202	40	19,8
7) 129	47	36,4
8) 182	54	29,7

Bilans des produits obtenus.

Eau	Liquides volatils	Liquides Non volat.	Solides	Gaz
N° de l'essai				
9) —	—	12,7%	72,7%	14,6%
7) 1,7%	—	4,4	88,8	5,1
8) 3,0	1,5%	10,3	81,7	3,5

[4]) International Oil Conference of bituminous Coal, Pittsb. 1928. vol. 2. p. 456.

[5]) Brennstoff-Chemie, 1925. p. 69.

L'influence de la composition de la phase gazeuse est également mise en évidence. L'auteur démontre que par suite de l'enrichissement de l'atmosphère hydrogénante en carbures gazeux, la vitesse de réaction diminue peu à peu jusqu'à atteindre un état limite où l'absorption d'hydrogène a pratiquement cessé. Si l'on élimine maintenant ces produits de décomposition en mettant de l'hydrogène frais, la réaction continue et l'on obtient un rendement d'autant plus élevé en produits liquides.

Conditions de travail.

Charges		Pressions			Températures de réaction	Durées	
Charbons	Pierres	P. init. 0°	P. max.	P. fin. 0°		d'éch.	de réaction
N° de l'essai gr	gr	kg	kg	kg	C°		
2) 150	100	73	195	63	420-431	1h 17min.	1h 03min.
13) 150	98	76,5	225	64	410-422	1h 36 »	3h 42 »
		73,5	232	68	415-427	1h 04 »	3h

Bilans de l'hydrogène.

Nombre de litres d'hydrogène disponibles	Nombre de litres d'hydr. disparus	Hydrog. disparu / Hydrog. dispon.
N° de l'essai		
2) 187	42	22,4%
13) 195	68	34,9
188	46	24,4

Bilans des produits.

Eau	Liquides volatils	Liquides Non volat.	Solides	Gaz
2) —	1,5%	13,0%	83,5%	2,0%
13) —	1,7	liquide huileux 31,8%	43,0	18,5

Du fait de la formation de carbures gazeux saturés qui sont naturellement très riches en hydrogène, il y a évidemment une fixation importante dans les gaz qui peut atteindre 50 % de l'hydrogène disparu et encore bien davantage. Les carbures

gazeux ont été analysés; on a trouvé dans un essai qui avait donné 23,75% de carbures gazeux dans les gaz, 16,2% de méthane, 4,07 % d'éthane, 3,62 % de propane, et 0,06 % de butane.

Les plus grandes quantités d'hydrogène sont absorbées dès le début de la réaction.

D'après Graham la teneur en huile ne varie guère si l'on prolonge la réaction au-delà de 4 heures jusqu'à 8, respectivement 12 heures.

Les indications extrêmement sommaires parues accidentellement dans les périodiques sur les réalisations industrielles, la capacité des appareils et la production réalisées, on peut quand même en tirer la conclusion que la durée du traitement a pu être réduite considérablement en travaillant dans un circuit gazeux, mais aucun chiffre précis ne pourrait toutefois être donné.

La littérature des brevets, en particulier les quelques centaines de brevets pris par l'I. G., donne une foule de renseignements, mais qui ne sauraient être utilisés qu'à bon escient; ainsi la formation de méthane a été un sujet de préoccupation constant des chercheurs de l'I. G. et un nombre considérable de brevets s'y rapporte. La formation du méthane n'est pas une chose désirable et une étude systématique paraît en avoir été faite, dont il n'a paru dans la littérature que les influences catalytiques des parois sur sa production. Il y est dit notamment que les métaux précieux, le ferrosilicium, les aciers à haute teneur en chrome, manganèse, tungstène, l'aluminium, le tantale, le vanadium ont la propriété de diminuer ou d'éviter le dégagement du méthane ainsi que le dépôt de carbone.

Nous ne discuterons ni ne mentionnerons même pas les théories qui ont paru sur le mécanisme de l'hydrogénation destructive.

A notre avis ces théories sont prématurées et se basent sur des connaissances en partie incomplètes en partie même inexactes. D'ailleurs aucune de ces théories ne nous a permis de prévoir et encore moins de diriger les phénomènes, que nous avons eu l'occasion d'observer. La critique de ces hypothèses est ainsi faite à notre avis.

CHAPITRE I.

OBSERVATIONS SUR LA DILATATION DE L'HYDROGENE.

Pour les essais, on s'est servi soit d'un petit autoclave de laboratoire de Fr. Fischer ayant un contenu de 3 litres, soit d'un autoclave plus grand de 150 litres.

Le petit appareil a été décrit dans la thèse de M. Friess[6]). Le grand appareil formé par une bouteille en acier étirée à un bout et fermée à l'autre par un couvercle à bride, avait 255 mm. de diamètre et 30 mm. d'épaisseur de paroi. Fixé sur un support, le brassage était assurée par un agitateur tournant autour de son axe. L'étanchéité était obtenue à la bride par un anneau de cuivre rouge et à l'entrée de l'agitateur dans l'autoclave par un presse-étoupe. Les matières premières et l'hydrogène s'introduisaient par des robinets spéciaux, étanches à la pression de marche. Le chauffage était effectué au gaz et les pertes par rayonnement étaient diminuées par une enceinte de tôle, recouverte à l'intérieure d'amiante. Les lectures des températures et des pressions se faisaient à distance.

Nous avons établi les lois de la dilatation de l'hydrogène pour les deux appareils et nous avons trouvé sensiblement la même formule que celle préconisée précédemment [7]), à savoir

$$p = p_0(1 + 1/320\ t)$$

---

[6]) Voir thèse Friess, Strasbourg 1931.

[7]) loc. cit.

Dilatation de l'hydrogène dans l'autoclave de 3 litres.

Temps	Températures	Pressions lues	Pressions calculées	Différences [8])		Pressions 0°	Différences [8])	
min.	C°	kg	kg		%	kg		%
0	15	100				95,6		
16	45	115	109,3	—5,7	(4,9)	100,9	5 3	(3,6)
20	60	120	114,0	—6,0	(5,0)	101,7	—6,1	(6,0)
35	115	136	131,2	—4,8	(3,5)	100,8	—5,2	(5,1)
40	230	170	167,0	—3 0	(1,7)	99,5	—3,9	(3,9)
50	270	182,5	179,0	—3,5	(1,9)	99,2	—3,6	(3,6)
70	335	202,5	200,0	—2,5	(1,2)	101,0	—5,4	(5,3)
80	355	(208.0)	(210.0)	(+2,0)	(0,9)	(99,0)	(+3,4)	(3,4)
95	375	214,0	212,5	—1,5	(0,7)	98,6	—3,0	(3,0)
110	385	218,0	215,0	—3,0	(0,6)	99,0	—3,4	(3,4)
125	404	221	221			97,5	—1,9	(1,9)
135	325	197	196	—1,0	(0,5)	98,5	—2,9	(2.9)
150	240	170	170			97,0	—1,4	(1,4)
170	181	151	151			96,7	—1,20	(1,2)
190	142	140	139	—1,0	(0,7)	97,7	—2,15	(2,2)
200	130	135	135			96,4	—0,8	(0.8)
215	112	129	129.6	—0,6	(0,4)	96,2	—0,7	(0,6)
230	102	125	126,5	+1,5	(1,2)	95,5	+0,1	(0,1)
245	85	120	121	+1,0	(0,8)	95	+0,6	(0,6)
275	70	115	117	+2,0	(1,7)	95	+0,6	(0,6)
290	62	112	114	+2,0	(1,7)	95	+0,6	(0,6)
305	55	110	112,5	+2.5	(2,3)	94,0	+1 6	(1,7)
320	50	108	110 9	+2,9	(2,7)	94	+1,6	(1,7)
335	45	107	109,3	+2,3	(2.1)	94	+1,6	(1.7)
355	38	105	107,8	+2,8	(2 6)	93,5	+2,1	(2,2)
370	33	104	106,2	+2,2	(2,1)	93,7	+1,9	(1,9)

8) Les pourcentages sont calculés par rapport aux pressions lues.

Dilatation de l'hydrogène dans l'autoclave de 150 litres.

Temps	Températures	Pressions lues	Pressions calculées	Différences [9])	Pressions 0°	Différences [9])
h	C°	kg	kg		kg	
12^{00}	15	75			71,5	—
12^{15}	62	97	85,5	—11,8	82	—12,8
12^{30}	160	128	109	—14,8	85,5	—16,4 [10])
12^{45}	248	151	130	—13,9	85	—15,9
13^{00}	325	169	147	—13	84	—14,9
13^{15}	365	180	156	—13,4	84	—14,9 [11])
13^{30}	400	186	165	—11,3	82,5	—13,3
13^{45}	400	186	165	—11,3	82,5	—13,3 [12])
—	—	—	—	—	—	—
16^{30}	400	186	165	—11,3	82,5	—13,3 [13])
16^{45}	365	169	156	— 7,7	79.0	— 9,5
17^{00}	323	157	147	— 6,3	78.0	— 8 3
17^{15}	283	146	138	— 5,7	77,7	— 8,0
17^{30}	250	137	130	— 5,1	77,0	— 7,1
17^{45}	220	130	123	— 5,4	77,2	— 8,7
18^{00}	200	124	118	— 4,8	76,5	— 6,5
18^{30}	162	113	109	— 3,5	75,5	— 5,3
19^{00}	130	106	101	— 4,7	75,7	— 5,6 [14])
19^{30}	110	101	97	— 3,9	76,2	— 6,3
20^{0}	92	95,5	92	— 3,9	74,7	— 4,3
20^{30}	78	91,5	90	— 1,6	73,0	— 2,0
21^{00}	65	89	86	— 3,3	74,0	— 3,3
21^{30}	60	87	85.5	— 1,7	73.5	— 2,7
22^{00}	55	85	84.5	— 0,5	72,7	— 1,7
22^{30}	50	84	82,5	— 1,7	73,0	— 2,0

9) Les pourcentages sont calculés par rapport aux pressions lues.
10) L'agitation a été commencée à la température de 150°.
11) A partir de ce moment le gaz de chauffage était comprimé.
12) On est resté à 400° sous 186 kg. de 13 h. 30 à 16 h. 30.
13) Le gaz a été éteint à 16 h. 30.
14) L'agitation a été arrêtée à 19 h. 00.

Etude de ces tableaux.

Pendant l'échauffement, la pression est en avance sur les pressions calculées. La différence est de 0 à 5%, et la différence entre les chiffres réduits est encore plus grande, elle varie de 0,6 à 6,00 %. La courbe de refroidissement se rapproche davantage de la ligne calculée, les pressions lues sont cette fois-ci plus faibles que les pressions calculées, elles varient de 0,8 à 2,7 %. Nous pourrons donc dire que la formule de Gay-Lussac modifiée nous rend compte des phénomènes à 5 % prés. (Erreur maxima.) Ces discordances proviennent du retard du thermomètre à mercure, constaté déjà par Ormandy et Craven [15]). La température réelle à l'intérieur de l'appareil peut bien être supérieure de 20° à celle que nous enregistrons pendant la période de chauffage. La différence est d'autant plus grande que la vitesse de chauffe est rapide. Le refroidissement se faisant plus lentement, les différences diminuent; la température marquée par le thermomètre est maintenant supérieure à ce qu'elle devrait être. Pour l'autoclave de 150 litres les retards du thermomètre sont plus grands que pour la dilatation dans la bombe Fr. Fischer. Pendant le refroidissement, les écarts sont moins grands. Comme les écarts entre les valeurs lues et calculées sont moins considérables que pour les pressions réduites à 0°, nous emploierons pour le calcul de l'absorption ceux-là.

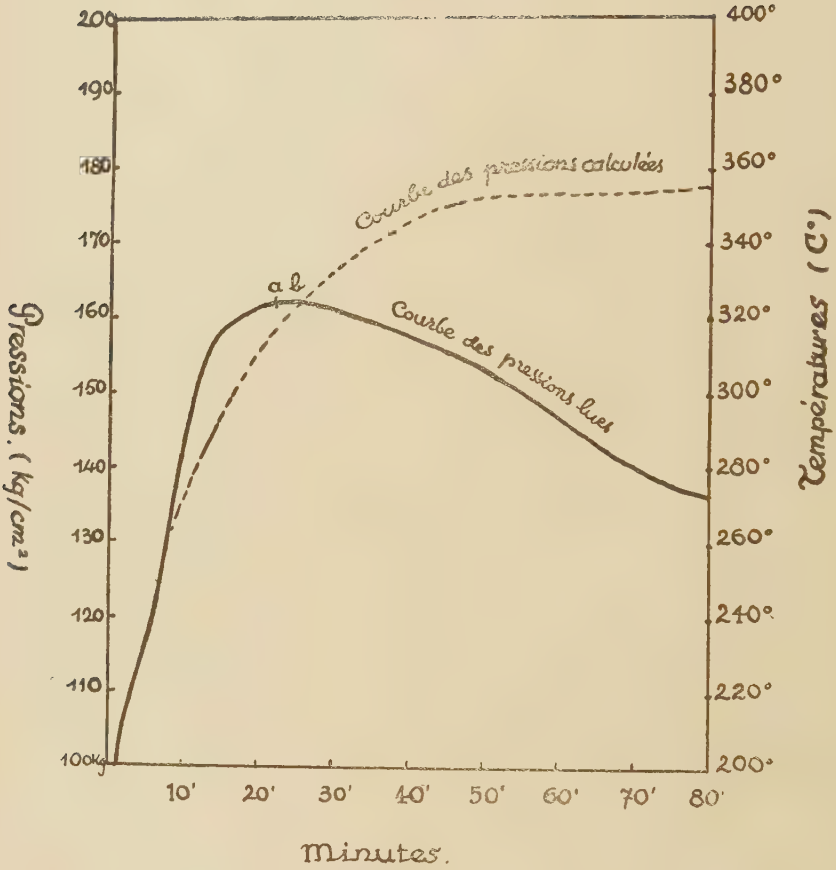
---

[15]) Inst. Petrol. Techn. 1928. p. 94. (14).

Détermination de la température d'hydrogénation commençante.

Pour la même raison que celle que nous avons avancée toute à l'heure, c'est-à-dire à cause du retard du thermomètre, la détermination de la température d'hydrogénation commençante à laquelle certains auteurs ont attribué une importance particulière, est entâchée d'une erreur non négligeable. Théoriquement elle est aisément à définir: C'est la température à laquelle la pression lue commence à devenir inférieure à la pression calculée suivant la loi de la dilatation de l'hydrogène. Mais comme la pression lue pendant la période de chauffage est en avance sur la pression calculée d'après les indications du thermomètre, ces deux courbes se coupent, ainsi que le montre le graphique ci-joint.

L'incertitude dans la détermination de la température d'hydrogénation commençante est comprise entre les points *a* et *b*, *a* étant la valeur maxima de la pression lue, en avance sur la pression calculée, *b* étant le point où les courbes se coupent. Il suffit en effet d'une légère variation dans le régime de chauffe pour que le point *a* se trouve déplacé à gauche ou à droite ainsi que le point *b*. Cette incertitude est donc du même ordre de grandeur que le retard du thermomètre sur la température effective, donc d'une trentaine de degrés.



Détermination de la température de l'hydrogénation commençante.

CHAPITRE II.

ESSAIS PRELIMINAIRES.

Mode opératoire.

Les détails sur le travail avec l'autoclave de 3 litres ont été donnés dans la thèse de M. Friess. Nous ne reviendrons donc plus là-dessus.

On peut considérer que le mode opératoire avec l'autoclave de 150 litres est sensiblement le même, afin de ne pas nous embarrasser de considérations techniques que nous estimons superflus pour la compréhension de l'étude chimique que nous nous proposons de faire. Il suffit d'admettre que l'on introduise dans cet autoclave la quantité de brai, d'hydrure de sodium et d'hydrogène comprimé et que l'autoclave ainsi chargé est alors chauffé par une rampe à gaz à la température voulue.

M. Friess a déjà exposé dans son travail les résultats de ses observations sur l'hydrogénation du brai de goudron de houille de haute température sans catalyseur et avec addition d'hydrure de sodium. Il a constaté que l'effet le plus important de l'addition de l'hydrure de sodium consiste en un abaissement très notable de la température d'hydrogénation, et que l'on peut obtenir ainsi grâce à la basse température à laquelle on travaille, des produits lourds huileux à l'exclusion des fractions légères dont l'apparition s'observe dès que l'on dépasse une certaine limite. La transformation du brai en présence d'hydrure de sodium n'est toutefois pas totale dans ces conditions. Il y a, à côté des produits huileux, des matières solides, dures, noires, qui résultent visiblement d'une combinaison du brai avec le catalyseur. Ce fait est aisément démontrable en décomposant ces matières solides par

exemple avec de l'eau chaude ou mieux encore avec de la soude caustique bouillante, qui détruit le catalyseur et libère alors la matière organique, sous forme d'un brai très mou, presque liquide. Ces matières solides noires qui résultent de la combinaison du brai avec le catalyseur, sont désignées par la suite pour plus de commodité, sous le nom de «complexes». Ces complexes ne se forment pas instantanément, mais pendant le cours de l'hydrogénation. On a pu se rendre compte de ceci suivant l'effort fourni par l'agitateur, effort qui devient peu à peu plus considérable.

Nous avons donc finalement dans l'autoclave trois phases, une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse.

L'étude de la phase gazeuse nous a révélé des détails importants. Elle nous a permis de relever une erreur qui s'est glissée dans la thèse de M. Friess. Il y est indiqué que le pourcentage d'hydrogène fixé en présence d'hydrure de sodium, c'est-à-dire à 320—350°, est de 3,3% tandis que par la méthode Bergius on atteint jusqu'à 5,8%. Cette différence s'explique quand on fait l'analyse du gaz. A 300—350° en présence d'hydrure de sodium, il n'y a pas encore de méthane dans les gaz, alors qu'à 450°, quand on travaille d'après Bergius, des quantités importantes de méthane se forment ce qui entraîne cette différence dans l'absorption d'hydrogène qui avait été calculée d'après la diminution de pression, constatée par lecture directe du manomètre. A basse température et en présence d'hydrure de sodium, la totalité de l'hydrogène est fixé par le liquide, alors qu'à température élevée la majeure partie de l'hydrogène est fixé dans les gaz. Il résulte donc de ces expériences préliminaires que l'addition d'un catalyseur comme l'hydrure de sodium permet d'abaisser la température d'hydrogénation suffisamment, pour éviter la formation de produits de décomposition volatils et même gazeux.

Tableau de comparaison d'un essai d'hydrogénation de brai sans catalyseur à 450° (I) avec une expérience effectuée en présence d'hydrure de sodium à 350° (II).

Temps	Températures.		Pressions.		Méthane.	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
0 min.	20°	15°	100 kg.	99 kg.	—	—
15	375				—	
30	415	205			4,2%	—
45	420				4,8	
60	425				6,3	
75	435	295			7,2	—
90	430	310			12,7	—
105	425	290			18,8	—
120	425				23,0	
135		310				—
155		295				—
170		310				—
180		315				—
200		260				—
225		285				—
240		330				—

EXPOSITION DU PLAN D'APRES LEQUEL LE TRAVAIL VA ETRE PRESENTE.

Pour faciliter la compréhension de ce qui va suivre, afin d'éviter d'être noyés par un fratras de détails — quoique chacun de ces détails ait sa profonde raison d'être — nous nous tiendrons dans notre exposé strictement à l'image que voilà: Si l'on renferme dans un autoclave du brai, de l'hydrure de sodium et de l'hydrogène comprimé, on atteint par chauffage à une température favorable au bout d'un certain temps un semblant d'équilibre qui peut être caractérisé en général par la présence de trois phases, solide [16]), gazeuse et liquide. Nous étudierons l'influence des facteurs extérieurs comme par exemple celle de la température, et les modifications que peuvent entraîner des changements de l'une ou de l'autre de ces trois phases dans la composition de ce semblant d'équilibre.

Les points les plus importants que nous effleurerons seront:

1° Influence de la température.
2° Influence de la durée.
3° Influence de la pression.
4° Influence du rapport du volume gazeux et de la quantité de la matière à hydrogéner dans l'autoclave.
5° Influence de la composition de la phase gazeuse.
6° Influence de la composition de la phase liquide.
7° Influence de la composition de la phase solide.

---

[16]) La 3e phase composée de «complexes» est solide à froid. A la température de la réaction elle doit avoir une consistance pâteuse.

CHAPITRE III.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

L'influence de la température se laisse décomposer en deux résultantes ayant effet, d'une part sur la vitesse d'hydrogénation et, d'autre part sur le processus de l'hydrogénation destructive. Si l'on mesure la vitesse d'hydrogénation par l'absorption d'hydrogène ou simplement par la diminution de la pression au manomètre, on peut dire que la réaction d'hydrogénation destructive a un coefficient de température qui est très faible; il faut, à 250°, huit heures pour obtenir la même diminution de la pression lue au manomètre, qu'à 350° en quatre heures. En élevant la température jusqu'à 400° on ne constatera pas une amélioration sensible de la vitesse. Cette observation se laisse bien mettre en parallèle avec la même faite pendant l'hydrogénation de la naphtaline en présence d'hydrure de sodium. Comme nous avons ici une réaction d'hydrogénation catalytique ceci n'est pas autrement étonnnant parce qu'il semble bien que c'est la vitesse de diffusion de l'hydrogène à la surface du catalyseur qui conditionne la vitesse de réaction observable; et l'on sait que les vitesses de diffusion n'augmentent que peu avec la température, comparées avec l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques pures. Il faut en conclure que c'est l'agitation, le renouvellement de l'hydrogène à la surface du catalyseur qui est beaucoup plus important dans la détermination de la vitesse d'hydrogénation que la température. L'importance de l'agitation est illustrée d'ailleurs par la production de coke pendant les arrêts de l'agitateur.

La température a alors une bien plus grande influence sur la marche du processus chimique. La meilleure température de réaction est fixée, d'une part par la nature du catalyseur et, d'autre part par celle de la matière à traiter. Les études antérieurement publiées [17]) montrent que la meilleure

17) Par exemple Hugel et Friess, Contribution à la catalyse hydrogénante avec l'hydrure de sodium comme catalyseur, Bull. Soc. Chim. France. Juillet 1931.

température pour l'hydrure de sodium est aux environs de 300 à 320°. C'est aux environs de cette même température qu'on pourra espérer obtenir les résultats les plus favorables dans l'hydrogénation du brai.

Toute matière à hydrogéner a cependant sa meilleure température propre. Mais on peut dire en général que toutes ces températures pour les brais de provenances les plus diverses, sont comprises entre 300 et 400°. Si l'on travaille à des températures notablement inférieures, par exemple à 250°, on observe quand même une absorption d'hydrogène, très lente il est vrai, mais il n'y a pas formation de produits huileux, il semble qu'il ait une polymérisation du brai parce que le brai résultant de cette opération se montre ensuite réfractaire à tout essai de craquage.

A la température d'hydrogénation la plus favorable, le catalyseur provoque donc un craquage et une hydrogénation avec formation de produits huileux. Si l'on augmente la température, le craquage devient de plus en plus important. On assiste à une dislocation de plus en plus avancée de la matière qui donne au delà de 350° déjà du méthane à côté de fractions légères, distillant sous pression ordinaire surtout entre 190 et 300°. Au delà de 420°, la dislocation est encore plus importante et elle donne alors du benzène, toluène, éthylbenzène, xylène etc. Les produits lourds huileux ont presque entièrement disparu. Cette production d'aromatiques légers entraîne la formation de quantités très importantes de méthane, ce qui diminue d'autant le rendement en produits liquides.

Tableau montrant la relation entre la température et la vitesse de réaction dans les conditions les plus favorables. (300—350°).

Températures de réaction	Litres d'hydrogène absorbé, calculés à O°, par rapport à	
	1 gr. de brai	1 gr. de brai et par minute
310°	0,135	$0{,}6 \times 10^{-3}$
305°	0,135	0,59
340°	0,162	0,9
350°	0,197	0,9

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DE LA DUREE.

Avec notre façon de travailler, le temps qui s'écoule à partir du moment où l'hydrogénation commence jusqu'à ce qu'elle soit terminée, est de quatre heures environ. De nombreux essais ont montré qu'il n'était pas possible de raccourcir cette durée d'une façon appréciable dans les limites des conditions nécessaires pour avoir une bonne hydrogénation. Si l'on raccourcit le temps trop, l'hydrogénation est incomplète. L'étude des variations de la vitesse de réaction au cours de l'hydrogénation montre cependant qu'elle est maximum au début, puis reste à peu près constante pendant assez longtemps pour diminuer lentement vers la fin. Il y a donc des influences qui se produisent au cours de la réaction et qui viennent ralentir sa marche. D'un côté, c'est le méthane, et de l'autre ce sont les produits volatils, formés au cours de l'hydrogénation. Il serait donc à prévoir que l'élimination de ces produits permettrait de restreindre singulièrement la durée de l'opération et de rehausser par conséquent le débit pour un appareillage de volume donné.

CHAPITRE V.

INFLUENCE DE LA PRESSION.

L'hydrogénation destructive du brai en présence d'hydrure de sodium demande une pression limite de 80 kg. à peu près. Au-dessous de cette pression, l'hydrogénation ne progresse guère et nous voyons plutôt se faire une cokéfaction de la matière, due à la présence du catalyseur. Cette cokéfaction est donc empêchée par une pression d'hydrogène suffisante.

L'influence de la constitution de la matière à hydrogéner sur la pression d'hydrogène nécessaire est indéniable. Le brai étant une matière fortement non saturée, à peu près comme la naphtaline ou l'anthracène, on serait en droit, d'admettre qu'il se laisse aussi facilement hydrogéner que ces hydrocarbures. Ceci n'étant pas le cas, les difficultés supplémentaires que pose le brai à l'hydrogénation peuvent être mises sur le compte de sa constitution colloïdale. Et en effet, des substances hautement non-saturées colloïdales, comme par exemple le caoutchouc, demandent également des pressions du même ordre de grandeur pour leur hydrogénation.

L'augmentation de la pression d'hydrogène a un effet marqué sur la vitesse d'hydrogénation. En élevant la pression initiale de 100 à 130 kg., nous doublons pratiquement la vitesse de réaction. Une augmentation plus forte de la pression n'a ensuite plus d'influence aussi nette.

Les mêmes remarques sont à faire concernant l'influence de la pression sur les rendements en produits huileux. Il y a d'abord une amélioration du rendement avec l'augmentation de la pression au-dessus de la limite inférieure, et puis cette influence s'épuise.

L'élevation de la pression favorise ensuite, ainsi qu'ont déjà fait remarquer différents auteurs, la fixation de l'hydrogène sur le liquide. Il y a donc moins de gaz qui se forment.

Un fait intéressant à noter est la possiblité de remplacer la pression d'hydrogène partiellement par un autre gaz, comme par exemple l'azote. Vingt à trente pourcents de l'hydrogène peuvent être remplacés par un gaz inerte.

Que l'on atteigne un semblant d'équilibre au cours de l'hydrogénation est en grande partie à mettre sur le compte de l'enrichissement de l'atmosphère hydrogénante en gaz et vapeurs qui détermine un appauvrissement en hydrogène et amène ainsi un arrêt de la réaction.

Tableau faisant ressortir l'influence de la pression sur la vitesse de réaction.

Pressions initiales réduites à O°.	Températures de réaction	Litres d'hydrogène fixé calculés à O° par rapport à	
		1 gr. de brai	1 gr. de brai et par minute
kg.			
71,5	380°	0,200	$0{,}404 \times 10^{-3}$
72,0	380°	0,200	0,410
75,2	380°	0,199	0,415
75,2	380°	0,219	0,456
77,0	380°	0,234	0,487
77,4	380°	0,202	0,385
81,2	380°	0,218	0,910
81,7	380°	0,199	0,685
82,2	380°	0,202	0,898
82,5	380°	0,191	0,795
83,2	380°	0,175	1,170
72,0	400°	0,209	0,388
82,7	400°	0,214	0,840

Relation entre la pression et le rendement en produits liquides.

Températures de réaction	Pressions initiales réduites à O°.	Rendements en liquides calculés par rapport au brai
I^er stade: 380°	71,5	
II^e stade: 380°	71,8	40%
I^er stade: 400°	72,0	
II^e stade: 360°	70,5	46
I^er stade: 380°	75,3	
II^e stade: 330°	75,3	42
I^er stade: 380°	77,0	
II^e stade: 340°	75,8	48
I^er stade: 380°	81,3	
II^e stade: 355°	83,5	55
I^er stade: 380°	82,3	
II^e stade: 350°	82,3	60

Influence de la pression d'hydrogénation sur les résultats du fractionnement des produits liquides.

Distillations sous 70 mm.

Pression initiale à O°: 70 kg.		Pression initiale à O°: 80 kg.	
Pourcentages (poids) de distillat passant:			
au-dessous de 150°:	7,9		
de 150 à 180°:	8,1	de 200 à 220°:	6,6
180 à 200°:	8,1	220 à 250°:	36,3
200 à 250°:	23,0	250 à 265°:	16,7
250 à 290°:	18,1	265 à 300°:	20,3
	65,2		79,9
Résidu de dist.	30,5	Résidu de dist.	18,9
Pertes de distill.:	4,3	Pertes de distill.:	1,1

CHAPITRE VI.

INFLUENCE DU VOLUME GAZEUX LIBRE.

Il existe dans l'autoclave un rapport bien déterminé entre la quantité de la matière à hydrogéner et le volume de l'hydrogène comprimé mis à sa disposition. Le rapport du volume gazeux à celui de la matière à hydrogéner a une influence marquée sur le résultat de l'opération. L'effet est immédiatement constatable par une diminution proportionnelle plus forte de la pression quand le volume gazeux devient plus grand. Il y a donc une absorption d'hydrogène plus forte, ce qui est confirmé par un allégement plus considérable du liquide obtenu. Il semble que la matière à hydrogéner a tendance à remplir le volume gazeux mis à sa disposition aussi bien que possible et amène ainsi une dislocation plus intense de ses molécules, dislocation qui doit aller en dernier lieu jusqu'à la formation de gaz. Cette observation peut être mis en relation avec des faits du même ordre mis en avant par le craquage pur et simple de matières hydrocarbonées. Ainsi que le démontrent les expériences de Snelling [18]), la présence de gaz et de vapeurs au-dessus de l'huile qui est soumise à la distillation destructive, est nécessaire pour la bonne marche de l'expérience. Plusieurs procédés de craquage, comme par exemple celui de Blummer, en tiennent compte et prévoient même un dispositif approprié permettant de régler à volonté cet espace libre au-dessus du liquide suivant les besoins de l'opération et la nature du liquide. L'hydrogénation destructive n'étant en somme qu'un craquage hydrogénant, il est tout naturel que nous retrouvions des phénomènes analogues.

---

18) Chem. Zeitg. 1915, p. 359.

Tableau montrant la relation entre le volume gazeux libre et l'absorption.

Températures de réaction	Pressions initiales réduites à O°.	Vol. charge / Vol. gazeux	Absorptions en litres pour 1 gr. brai
	kg		
Ier stade: 380°	81,3	1/3	0,218
IIe stade: 355°	83,5		0,144
			0,362
Ier stade: 380°	82,3	1/5	0,240
IIe stade: 350°	86,3		0,240
			0,480
Ier stade: 400°	82,8	1/3	0,214
IIe stade: 360°	82,1		0,099
			0,313
Ier stade: 370°	82	1/5	0,197
IIe stade: 380°	82,3		0,278
			0,475

Allégement des produits liquides d'hydrogénation par augmentation des volumes libres gazeux.

Températures de réaction	Pressions initiales réduites à O°.	Vol. charge / Vol. gazeux	Pourcentages (poids) de distillat passant sous pression ordinaire au-dessous de 300°
	kg		
Ier stade: 380°	72,5	1/2	
IIe stade: 340°	75,3		11,2
Ier stade: 380°	80	1/3	
IIe stade: 350°	80		23,3
Ier stade: 380°	82,3	1/5	
IIe stade: 350°	82,3		40
Ier stade: 370°	82	1/5	
IIe stade: 380°	82,3		38

CHAPITRE VII.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE.

L'analyse complète du gaz d'hydrogénation destructive montre la formation presqu'exclusive de méthane, à côté de qantités très faibles de CO, CO^2 et de NH^3.

Analyse complète des gaz d'hydrogénation.

Conditions de l'hydrogénation.

Volume gazeux libre: 98,35 litres;

Pression initiale calculée à O°: 81,2 kg.;

Température de réaction: 380°.

Analyse des gaz.

Hydrogène: 72,1%;

Méthane: 22,0;

Acide carbonique: 1,1%;

Oxyde de carbone: 0,8;

Oxygène: 0,9;

Ammoniac: 0,9;

Hydrocarbures: 0,6.

Nous avons déjà fait allusion, dans un chapitre précédent, à la formation de méthane au cours des réactions d'hydrogénation destructive. Nous avons en même temps émis l'hypothèse que c'est à la présence de méthane et de vapeurs des produits d'hydrogénation que l'on doit attribuer l'arrêt de la réaction et la formation d'un semblant d'équilibre. Nous allons démontrer d'abord qu'il y a effectivement un semblant d'équilibre dans les gaz pour étudier ensuite avec plus de détails, les conditions de cet équilibre.

Nous avons fait une série d'expériences en prélevant périodiquement des échantillons de gaz, pour les analyser sur leur teneur en méthane.

Nous avons hydrogéné du brai sans addition de catalyseur à 450° (premier stade). On a laissé refroidir à la tempé-

rature ambiante pour faire échapper les gaz d'hydrogénation et mettre de l'hydrogène frais. Porté de nouveau à la température de 450°, on constate une nouvelle diminution de la pression (deuxième stade), et les gaz ont été analysés comme précédemment. Le méthane fait son apparition dans les gaz au cours des deux opérations, dès que la température atteint 415—420°. La teneur en méthane croît régulièrement et il ne semble pas, qu'il y ait un arrêt dans sa production pendant ces essais conduits à température élevée et en absence de catalyseur. Toujours est-il que la formation de méthane n'avait pas encore cessé quand nous avions atteint 55% dans le premier stade et 73% dans le deuxième. L'augmentation de la proportion de méthane est toutefois bien plus rapide dans le deuxième stade que dans le premier.

Les phénomènes se modifient quand nous travaillons en présence de catalyseur. A 300—320° il n'y a pas encore apparition de méthane, même avec des quantités aussi considérables de catalyseur que le représentent dix pourcents en poids du brai. Dans le deuxième stade à 350°, il y a formation de méthane, mais elle s'arrête pratiquement au bout d'un certain temps: pendant une heure, la quantité de méthane obtenu ne progresse que de 11 à 14,5% à une pression de 80/90 kg. environ. Si l'on travaille avec dix pourcents de catalyseur immédiatement à 355/360°, la proportion de méthane est plus forte pour s'arrêter finalement dans l'espace d'une heure de 34,5 à 37,5% pour une pression de 75/85 kg.

A 400° on atteint l'équilibre avec 2,5% de catalyseur pour 12% de méthane à 70/80 kg. Dans le deuxième stade de cette expérience, nous avons ajouté encore 5% de catalyseur et nous avons travaillé sensiblement à la même température. L'équilibre s'établit à 100 kg. de pression avec environ 24% de méthane.

Il résulte de ces quelques expériences que nous avons sous les yeux, qu'il s'établit un équilibre dans la formation de méthane qui est déterminé pour chaque proportion de catalyseur par la température et la pression.

Les phénomènes sont eux-mêmes certainement très complexes dans les conditions réalisées pendant nos expériences. Il y a d'une part une diminution constante de la pression due à l'absorption d'hydrogène, et d'autre part une chute brusque pendant les prises d'essai. Tout abaissement de la pression sollicite une nouvelle formation de méthane. L'accroissement de la proportion de méthane exerce une influence opposée; elle provoque un ralentissement de la

formation de gaz et tous ces différents facteurs peuvent finalement être amenés à se contrebalancer dans une stabilisation de la situation.

On voudra donc bien accorder que notre tâche n'est pas facile. Pour démêler une à une des conclusions correctes à la base de ces expériences, une étude patiente des résultats qu'elles ont donnés s'est imposée. Nous avons tout d'abord analysé le phénomène dans son ensemble en comparant les quantités d'hydrogène fixé respectivement dans le liquide et sous forme de méthane. Prenons un exemple:

Du brai hydrogéné à 400° avec environ 6% de catalyseur a donné un gaz contenant 35% de méthane. On a laissé refroidir pour évacuer les gaz et remettre de l'hydrogène frais; reporté à 400° on dosait de nouveau 35% de méthane dans les gaz. Cependant dans la première opération, l'hydrogène fixé par les gaz était de 23% par rapport à la quantité totale d'hydrogène disparu, et il était de 46% dans le deuxième cas.

Distinction entre l'hydrogène absorbé par le liquide et par les gaz.

Charge: 30 kg. brai.

Températures de réaction	Pressions initiales à 0	Volumes gaseux libres	Absorptions d'hydrogène (par gr. de brai et par min.	Vitesses de réaction	Méthane %
I^{er} stade 400°	86,5 kg	100 l	0,337	1.32×10^{-3}	35,1
II^{e} stade 400° (Hydrogène frais)	80,3	100	0,111	0,36	35 1

Calculs.

I. Hydrogène absorbé par le liquide: $0{,}337 \times 30.000 = 10.100$ l

» » pour la formation du méthane: $86{,}5 \times 35{,}1 = 3.040$

» disparu en tout 13.150

» » pour la formation du méthane:

$$\frac{3.040}{13.150} = 0{,}23 \text{ ou } 23\%.$$

II. Hydrogène absorbé par le liquide: $0{,}111 \times 30.000 = 3.330$ l

» » pour le méthane: ..... $80{,}3 \times 35{,}1 = 2.850$

» disparu en tout 13.150

» » pour le méthane:

$$\frac{2.850}{6.180} = 0{,}46 \text{ ou } 46\%.$$

En règle générale, la quantité d'hydrogène perdue sous forme de méthane est plus faible en présence de catalyseur que pendant l'hydrogénation sans catalyseur à température élevée. Il peut arriver dans ces opérations que la presque totalité de l'hydrogène soit utilisé pour former des gaz. L'influence propre du catalyseur est de favoriser l'introduction de l'hydrogène dans le liquide, au détriment de la formation du gaz.

L'intervention de la température dans le mode de fixation de l'hydrogène est également très nette, ainsi il suffit de consulter le tableau suivant pour en dégager l'importance.

Températures.	Pression à laquelle apparaît le méthane	Pressions réduites à O°.	Catalyseur ajouté.
		kg	
330°	Il n'y a pas de méthane à 91 kg.	44,75	10,0%
355°	115	53,5	10,0
365°	140	65,5	5,0
400°	155	68,5	2,5
420°	158	68,5	0,0

La température et la pression sont liées ensemble par la règle d'après laquelle la pression d'hydrogène, nécessaire pour empêcher la formation de méthane, doit être d'autant plus élevée que la température est élevée.

La présence du catalyseur se fait remarquer par un dégagement de méthane plus intense si la quantité de catalyseur est plus forte. La contradiction dans les deux fonctions du catalyseur, celle de favoriser l'hydrogénation et celle de favoriser la formation de méthane n'est qu'apparente. Pour qu'il y ait hydrogénation du liquide, des conditions de température et de pression bien déterminées doivent être remplies. A partir du moment, où elles ne le sont plus et, dans notre façon de travailler ceci arrivait presque toujours à cause de

la diminution de la pression d'hydrogène, l'activité du catalyseur se traduit dans une augmentation de la formation de méthane.

Plus il y a de catalyseur, plus faible est la pression d'hydrogène nécessaire pour empêcher la formation de méthane.

Par ampliation des résultats obtenus avec l'hydrure de sodium comme catalyseur, on peut supposer que chaque catalyseur détermine des conditions de température et de pression particulières pour la formation de méthane.

Nous allons maintenant examiner les détails de la formation de méthane en comparant la quantité d'hydrogène disparu entre deux prises d'essai avec l'augmentation de la proportion de méthane.

Si la matière à hydrogéner correspond à la formule brut C^n, nous aurions l'équation d'hydrogénation

$$C^n + 2nH^2 = nCH^4$$

deux volumes d'hydrogène seraient remplacés par un volume de méthane, et il y aurait une diminution de la pression, qui est équivalente à la quantité de méthane formé.

Pour une substance de formule $(CH)^n$, l'équation d'hydrogénation serait modifiée en

$$2(CH)^n + 3nH^2 = 2nCH^4.$$

La diminution de la pression serait moins forte dans ce cas, elle ne serait que la moitié de celle qu'on avait précédemment.

Avec une substance de la formule $(CH^2)^n$ la pression resterait constante ainsi que le montre l'équation

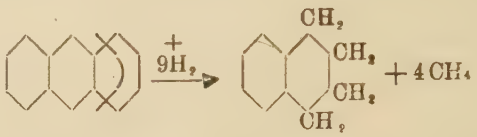
$$(CH^2)^n + nH^2 = nCH^4.$$

Le rapport $\frac{\text{méthane formé}}{\text{hydrogène disparu}}$ est de 0,5 respectivement 0,75 et 1,00 dans ces trois cas.

C'est ce rapport, que nous avons calculé et que nous avons consigné dans une colonne spéciale des tableaux suivants. Les rapports trouvés varient entre 0,5 et 1,0. La moyenne des rapports de ces différentes expériences se situent assez exactement autour de 0,75, ce qui est un chiffre qu'on admet facilement, parce que la composition du brai

est tout de même assez proche de (CH). (Abstraction faite de l'oxygène et du soufre.)

Rappelons que la structure du brai est essentiellement aromatique, le mécanisme de la formation du méthane s'explique par la rupture et la dislocation totale d'un noyau, ainsi que le fait voir la formule ci-dessous à l'exemple de l'anthracène



Le rapport de méthane à l'hydrogène absorbé devient ainsi de 4 à 9 donc très près de 0,5. Tenant compte de la précision des lectures de la pression au manomètre, il est impossible de distinguer entre les rapports 4 à 8 et 4 et 9.

Il n'est pas exclu d'ailleurs que la formation de méthane suive d'autres voies dans des conditions particulières.

Si l'on veut bien examiner attentivement les colonnes de chiffres citées, on remarque d'abord que le rapport

$$\frac{\text{Méthane formé}}{\text{Hydrogène disparu}}$$

atteint assez fréquemment la valeur de 1 ou très voisine de 1, et ensuite que ces rapports élevés viennent presque constamment se placer au moment d'une forte chute de pression, due à la prise de l'échantillon. La pression ne varie donc presque pas entre deux prises d'essai et malgré cela, la quantité de méthane augmente. Un volume d'hydrogène est alors remplacé par un volume équivalent de méthane par dislocation brusque de noyaux déjà hydrogénés sous l'effet de la diminution de la pression.

Hydrogénation du brai sans catalyseur.

Temps min.	Températures C°	Pressions kg.	Pourcentages de méthane
	Premier stade.		
0	20	100	—
15	375	195	—
30	415	172	4,2
45	420	155	4,8
60	425	145	6,3
75	435	135	7,2
90	430	129	12,6
105	425	115	18,8
120	425	112	23,0
	Deuxième stade.		
0	15	100	—
60	365	214	—
85	390	213	—
115	420	204	5,0
130	430	200	7,3
145	435	173	10,3
175	455	166	25,0
235	475	150	55,0
265	460	136	62,0
295	450	130	73,0
310	445	125	

Hydrogénation du brai sans catalyseur.

Temps min.	Températ. C°	Pressions avant les prises de gaz. kg.	Pressions après les prises de gaz. kg.	CH^4 %	CH^4 formé / H disparu
0'	0°	103			
60	355	210	209	—	—
90	390	202,5	200	—	—
100	385	195	194,5	—	—
117	375	189	189	—	—
150	385	180	180	—	—
165	405	180	180	—	—
185	420	175	175	—	—
195	410	166	159	—	—
217	420	157,5	146	8,6	0,8
235	430	145	137,5	12,3	0,6
255	425	135	130	13,9	0,6
285	435	129	121	25,7	0,9
315	415	115	105	31,5	0,7
345	415	105	100	36,0	1,0
375	420	100	100	35,5	1,0
405	445	102,5	92	38,0	0,6
435	425	92	87,5	51,0	1,2
465	430	88		55,0	1,5
					0,89 en moyenne

Hydrogénation du brai en présence de catalyseur.

Premier stade.

(2,5% de catalyseur).

Temps min.	Températ. C°	Pressions avant les prises de gaz. kg.	Pressions après les prises de gaz. kg.	CH^4 %	CH^4 formé / H disparu
0	20	105			
60	315	200	195	—	—
75	350	192,5	186	—	—
90	375	186	178,5	—	—
105	385	179	175	—	—
120	390	170	169	—	—
135	400	164	159	—	—
150	405	155	150	6,2	0,7
165	397	146	132	8,3	0,5
180	385	129	115	9,2	1,0
195	395	115	100	9,4	0,9
210	390	100	97,5	11,5	0,7
225	360	91	90	11,0	
240	370	90	83	11,7	0,8
255	375	82,5	75	11,9	0,6
270	380	76	70	11,7	0,7
					0,74 en moyenne

Deuxième stade.

(Addition de 5,0% de catalyseur).

0	20	100			
30	inf. à 300°	167,5			
70	320	172,0	170	—	—
85	355	165	160	—	—
100	365	157	154	—	—
105	375	150	150	—	—
135	365	140	140	4,8	0,5
150	375	138	135	6,5	0,3
165	385	137,5	127,5	7,6	1,6
210	370	120			
225	390	126	119	14,9	0,8
240	400	120	116	15,4	0,9
255	395	120	110	19,8	
270		112,5	110	21,5	
285		106	101	23,2	
300		100	97,5	24,5	
					0,8 en moyenne

Hydrogénation du brai en présence de catalyseur.

(10% de catalyseur).

Temps	Températ.	Pressions avant les prises de gaz.	Pressions après les prises de gaz.	CH^4	CH^4 formé / H disparu
min.	C°	kg.	kg.	%	
0	15	90			
60	285	149	131	—	—
90	370	115	110	8,3	0,5
105	370	108	104	13,0	0,7
120	380	105	99	18,6	0,9
135	365	100	95	28,7	1,2
150	360	92	90	27,7	0,4
165	360	90	87,5		
180	365	86	83,5	37,0	0,9
195	350	80	79	34,5	0,6
210	350	76	75		
240				37,5	
					0,74 en moyenne

Hydrogénation du brai en présence de catalyseur.

Premier stade.

(10% de catalyseur).

Temps min.	Températ. C°	Pressions avant les prises de gaz. kg.	Pressions après les prises de gaz. kg.	CH^4 %	CH^4 formé / H disparu
0	15	99			
30	205	165			
75	295	150	145	—	—
90	310	144	141	—	—
105	290	126	125	—	—
135	310	121	118	—	—
155	293	111	106	—	—
170	310	108	106	—	—
180	315	104	101	—	—
200	260	94	92,5	—	—
225	285	95	91	—	—
240	330	97,5	91	—	—
		Deuxième stade.			
		(Hydrogène frais).			
0	15	100			
60	290	166	163	—	—
75	305	155	150	—	—
90	310	144	141	—	—
105	335	135	130	—	—
120	350	125	122,5	—	—
135	355	117,5	115	4,7	0,5
150	355	110	107,5	6,7	0,3
165	355	106	102,5	8,8	0,4
180	355	100	95	11,0	0,6
195	355	95	90	11,3	1,0
210	355	90	86	12,4	1,0
225	355	86	84	12,5	1,0
240	355	84	82,5	14,7	1,0
					0,73 en moyenne

CHAPITRE VIII.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE SOLIDE ET DE LA PHASE LIQUIDE.

Quand on fait l'hydrogénation en présence d'hydrure de sodium, on constate en général après ouverture de l'autoclave, qu'il y a 2 phases distinctes, l'une étant solide et l'autre est formée par les produits d'hydrogénation liquides.

Exemple d'un produit d'hydrogénation à trois phases.

Conditions de hydrogénation.

Premier stade.	Deuxième stade.
Température de réaction: 380°	350°
Pressions initiales à O°: 82,3 kg.	82,3
Volumes gazeux libres: 98,4 l.	95,4
Pourcentages de catalyseur: 2,9	5,2
Absorption en litre d'hydrogène par gr. de brai: 0,192	0,156
Vitesses de réaction: $0{,}798 \times 10^{-3}$	$0{,}8 \times 10^{-3}$

Produit d'hydrogénation.

Liquide: 67%
Solide: 25
Gaz: 7,5

Nous avons appelé la phase solide les «complexes» parce qu'elle représente une combinaison intime de brai et d'hydrure. C'est la formation de ces complexes qui nous a intéressés beaucoup et c'est le processus de leur formation que nous allons essayer d'élucider maintenant.

Théoriquement, la quantité de catalyseur ajouté ne doit jouer aucun rôle. Ceci est en effet le cas, quand on fait l'hydrogénation de substances pures, comme par exemple celle de la naphtaline où il a été trouvé [19]) que la vitesse d'hydrogénation de la naphtaline est largement indépendante de la quantité

19) Voir Hugel et Friess, Bull. Soc. Chim. France, Juillet 1931.

de catalyseur ajouté ainsi que, il en va de soi, la nature du produit obtenu.

Pratiquement, les choses se présentent différemment avec le brai. La vitesse de réaction, la quantité d'hydrogène absorbé, la qualité du produit obtenu, sont absolument tributaires de la quantité de catalyseur additionné.

Influence du pourcentage de catalyseur sur l'absorption d'hydrogène et sur la vitesse de réaction.

Pourcentages de catalyseur.	Absorptions d'hydrogène pour 1 gr. de brai.	Absorptions d'hydrologie par gr. de brai et par minute.
2,3	0,293	$1,3 \times 10^{-3}$
2,6	0,34	1,43
3,8	0,485	
6,2	0,577	

Relation entre l'absorption d'hydrogène et le pourcentage de distillat des goudrons obtenus avec 5% de catalyseur.

Absorptions d'hydrogène par gr. de brai	Pourcentages (poids) passant au-dessous de 300° sous 20 mm.
0,217 1	11,4
0,223	8,6
0,216	10,9
0,198	13,7
0,306	16,6
0,353	18,5

Ceci se comprend, si l'on se rappelle que le brai n'est pas une matière hydrocarbonée, mais renferme encore des impuretés oxygénées, sulfurées, qui sont susceptibles de réagir avec le catalyseur et de faire disparaître une quantité aliquote.

Composition du brai de la Sarre.

Composition centésimale.

C: 87,2%
H: 5,5
O: 6,6
S: 0,1

Cendres: 0,6%

Insoluble dans tous les solvants (carbone): 5,0%.
Composition de l'insoluble dans le benzène.
C: 92,55%
H: 3,67
Cendres: 0,75%.

Le catalyseur sert donc à 2 fins: à l'hydrogénation catalytique et à l'épuration. Il est par conséquent nécessaire d'ajouter suffisamment de catalyseur pour qu'il y en ait toujours un excédant. Cette quantité dépendra de la composition initiale de la matière première. Malheureusement pour nous, il s'est montré, que les quantités pareilles de catalyseur ne sont pas sans provoquer des inconvénients qui se traduisent finalement par la formation de ces complexes. Qu'il y ait formation ou non de complexes, ceci dépend des quantités de catalyseur présentes pour un brai donné et pour différents brais de sa composition. En règle générale, la quantité de catalyseur qui provoque la formation de complexes est d'autant plus faible, que le brai renferme moins d'oxygène, abstraction faite de la présence de petites quantités de composés sulfurés. Si nous ajoutons donc à un brai des quantités croissantes de catalyseur, nous trouvons après hydrogénation et pour de petites quantités de catalyseur, que le catalyseur est entré dans le brai pour former une phase absolument homogène, et que pour de grandes quantités de catalyseur il y a formation de complexes en quantité d'autant plus notable, que la quantité de catalyseur a été importante.

Pour un brai de la Sarre, la limite tolérable du catalyseur sans formation de complexe, est à peu près de 5%. Avec 10% de catalyseur, la presque totalité se retrouve sous forme de complexes.

Limites de formation des complexes.

Températures de réaction.	Pressions initiales à O°.	Pourcentages de catalyseur.	Observations.
400°	80	2,3	pas de complexe
400°	80	4,2	pas de complexe
350°	90	5,0	pas de complexe
400°	80	6,2	complexes

Entre ces 2 pourcentages il y en a qui donnent des résultats particulièrement favorables dans ce sens, que les produits

liquides sont très bien hydrogénés et distillent en laissent un minimum de résidu. Les pourcentages cités de catalyseur peuvent subir une certaine variation suivant la température d'hydrogénation. Plus la température est élevée, moins il faut de catalyseur.

Influences du pourcentage de catalyseur et de la température sur l'absorption et la vitesse de réaction.

(Volumes gazeux libres: 119 litres.)

Températ. de réaction.	Pressions initiales à O°.	Pourcentage de catalyseur.	Absorptions d'hydrogène par gr. brai.	Absorptions par gr. brai et par min.
385°	82,3	3,90	0,238 l	$0{,}99 \times 10^{-3}$
400°	86,0	2,4	0,225	0,934

Si la température est trop basse, par exemple au-dessous de 300°, ces phénomènes ne se présentent pas. Il y a absorption d'hydrogène relativement lente mais abondante, et le produit sortant est un brai ramolli avec lequel il n'y a plus rien à faire; il est impossible de le scinder même a des températures très élevées. Cette observation peut être rattachée à une autre que nous avons faite et qui démontre l'influence de l'âge d'un brai sur les résultats de l'hydrogénation destructive. Un brai vieux de quelques années, est beaucoup plus difficile à travailler qu'un brai récemment obtenu. Les asphaltes de pétrole (résidus de distillation) se comportent de même, peut-être encore d'une façon plus prononcée. Il y a donc des réactions lentes, vraisemblablement de polymérisation, qui se poursuivent, qui sont accélérées par des températures peu élevées et qui donnent alors des produits tout à fait intraitables.

Nous avons mis les phénomènes provoqués par l'addition de différentes quantités de catalyseur au cours de l'hydrogénation des brais assez heureusement en parallèle avec le raffinage des huiles minérales au moyen d'acide sulfurique concentré. Si l'on ajoute peu d'acide sulfurique, l'acide va se mettre en suspension dans l'huile, sans qu'il y ait formation de dépôt. Il faut dépasser une certaine quantité limite d'acide, pour déterminer la floculation et la séparation des boues vitrioliques.

L'analogie entre ces 2 opérations se laisse encore développer, si l'on étudie par exemple l'influence de la variation dans la composition de la phase liquide sur la formation des com-

plexes. Pour se faire une idée, on dispose de tout une gamme de produits résultant de l'hydrogénation du brai dans des conditions plus ou moins poussées. Relativement peu hydrogénés, ces produits ont l'aspect de goudron noir où l'éther de pétrole dissout peu. Le degré d'hydrogénation se laisse apprécier d'une part par l'aspect des produits, qui de noirs s'éclaircissent de plus en plus, pour devenir rougeâtres avec une fluorescence verte très intense, puis jaunes transparents avec toujours une fluorescence verte, et qui sont incolores en dernier lieu, la fluorescence verte étant remplacée par une fluorescence bleue. Parallèlement avec ces phénomènes marche la quantité de résidu laissé à la distillation qui devient de plus en plus faible pour disparaître totalement, et la solubilité dans l'éther de pétrole qui solubilise finalement tout, sans donner de précipitation. Si nous traitons ces différents produits avec des quantités égales de catalyseur dans les mêmes conditions de température et de pression, les quantités de complexes formés diminuent avec la marche progressive de l'hydrogénation pour disparaître et laisser un hydrure absolument inaltéré quand nous travaillons avec des produits incolores.

Appréciation des produits d'hydrogénation.

Couleur	Solubilité dans l'éther de pétrole	Fin de la distillation sous 60 mm	Résidu de distillation
noire	0	260°	45 %
noire	0	220	40
verte	50 %	340	12,9
verte	60	310	10,2
brune	38,7	310	6,3
bleue	95	300	2 5

Hydrogénation des goudrons et huiles en présence d'hydrure de sodium.

Matières premières et doses de catalyseur	Températures de réaction C	Pressions initiales réduites à 0° kg	Absorptions en litres par gr. et par min.		Rendements %	Couleurs des produits
goudron et 3,3 % de catalyseur	300	83,5	0,095	$0{,}373\times10^{-3}$	85	verte
goudron et 2,0 % de catalyseur	300	82,0	0,023	0,358	71,5	verte
huile raffinée verte et 2,3 % de catalyseur	290	84,0	0,12	0,42	91,0	bleue
résidu de distillation et 3,2 % de catalyseur	280	77,0	0,083	0,2	73,5	bleue
huile raffinée rectifiée ($E^{50} = 5{,}2$) et 10 % de catalyseur	260	97	0,068	0,31	95,0	incolore

Il y a là incontestablement un équilibre entre la composition de la phase liquide et celle de la phase solide. Ceci peut être aisément démontré de plusieurs manières.

Première expérience.

Si nous prenons des complexes, qui contiennent du catalyseur encore très actif, et que nous les mettons en présence de brai, il y a, dans les conditions d'hydrogénation habituelles, une absorption d'hydrogène rapide et abondante; l'absorption se fait dans de bien meilleures conditions que si nous avions ajouté du catalyseur frais. Le produit est un brai déjà liquide qui a dissout la totalité des complexes ajoutés.

Hydrogénation de goudron sur ces complexes.

Formation des complexes.

Températures de réaction C°	Pressions initiales à 0° kg	Volumes gazeux l	Catalyseur %	Absorptions en litres par gr. et par min.		Résultat
400	82,5	119,3	2 3	0,212	$0,91 \times 10^{-3}$	
400	82.0	118	3,9	0,138	),61	56,5 % huile verte et complexes
			Hydrogénation sur les complexes.			
400	82,3	105		0,275	1,1	90% de goudron
400	82,3	102		0,155	0,69	le produit est du brai

Deuxième expérience.

Nous avons ajouté du catalyseur à du brai dans les proportions telles, que le catalyseur devait être entièrement saturé de brai; dans ces conditions, il ne doit plus rien précipiter, mais il peut tout de même encore remplir ses fonctions de catalyseur hydrogénant. Ce mélange a été mis en présence d'un goudron noir imparfaitement hydrogéné qui d'habitude donne beaucoup de complexes avec le catalyseur frais. Et nous avons hydrogéné le tout. Nous avons retrouvé une huile verte très bien hydrogénée, en quantité exactement la même que celle de goudron ajouté, ne laissant presque pas de résidu à la distillation.

Hydrogénation de goudron en présence de brai et de catalyseur.

Conditions de l'hydrogénation.

Un mélange de 10 kg. de brai et de 2 kg. d'hydrure est ajouté à 20 kg. de goudron.

Température de réaction: 400°.

Pression initiale à O°: 103,5 kg.

Volume gazeux libre: 108 litres.

Résultat.

Absorption de 7030 l.

26 kg. d'huile dont la perte au raffinage est de 10% (vol.).

Remarque.

Dans la réaction en petit la quantité d'huile obtenue correspond exactement à la quantité de goudron ajouté.

Pour rendre ce phénomène plus aisément compréhensible, nous allons reprendre le parallèle avec le raffinage des huiles minérales au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Les produits, que l'on a l'habitude de grouper sous le nom «d'asphaltiques», montrent entre eux une très grande différence dans leur état de condensation. Ce que l'on appelle asphalte mou (la partie soluble dans l'éther de pétrole) [20]) est miscible dans toutes les proportions avec les huiles minérales. L'asphalte dur (insoluble dans l'éther de pétrole) ne devient soluble dans les huiles minérales que par l'intermédiaire d'asphalte mou.

L'acide sulfurique va entièrement en dissolution dans les huiles minérales qui ne contiennent que de l'asphalte mou. Une huile qui est riche en asphalte dur, précipite par addition de petites quantités d'acide sulfurique déjà [21]).

Comparons maintenant avec l'hydrogénation destructive en présence d'hydrure de sodium. Une matière qui ne renferme que de l'asphalte mou, ne donnera pas ou très peu de complexes même avec de fortes quantités d'hydrure de sodium.

Un brai très condensé (il est d'autant plus condensé qu'il renferme moins d'oxygène) sera entièrement transformé en complexes avec très peu d'hydrure de sodium déjà.

Pour chaque matière donnée, il existe un état de saturation d'hydrure de sodium au delà duquel il est incapable de précipiter des quantités ultérieures. Si nous mettons ces complexes en présence d'un nouvelle matière, il y a échange entre les complexes et cette nouvelle matière, jusqu'à atteindre un ;nouvel état d'équilibre, à condition qu'il n'existe pas un trop grand écart entre les poids moléculaires du complexe d'une part et de la nouvelle matière d'autre part; c'est ce qui est effectivement réalisé dans la deuxième expérience que nous venons de signaler.

Une troisième expérience va nous le démontrer encore une fois.

---

[20]) Il y a une différence de solubilité entre le bitumène huileux du brai et l'asphalte mou de pétrole.

[21]) Voir Hugel et Stœnescu, Action de l'acide sulfurique au cours du raffinage chimique des huiles minérales sur les matières asphaltiques, Ann. Off. Nat. Comb. Liq. 1929, p. 791.

Troisième expérience.

Influence de la présence de tétraline sur l'hydrogénation.

N° de l'essai	Températures de réaction	Pressions initiales à 0°	Volumes gazeux libres	Catalys. / par rapp. au brai	Tetral. % (par rapp. au brai)	Absorptions (l. par gr. brai)	Vitesses de réaction (l. p gr brai et p. min.)
1.	295°	54,8 kg	82,31	10	25	0,172	0,465×10⁻³
2.	350	61,5	111	9 9	19,8	0,374	0 390
3. Ier st.	350	70,0	106	3.5	2,5	0 160	0 323
IIe st.	360	71,8	98,6	7.9	11.8	0.144	0,319
				10,5	24,3	0,304	
4. Ier st.	360	76,5	100,4	14,3	9,8	0,280	1,435
IIe st.	340	90,8	Hydrogène frais			0,072	1,187
						0,352	
5. 1er st.	370	75 3	93	4,0	10,0	0,260	0,430
IIe st.	340	77,0	89,5	7.0		0.117	0,340
				11,0		0.377	

Résultats de ces opérations.

Essai 2. Rendement liquide (+ tétraline): 33% par rapport au brai.

Fractionnement de ce liquide sous 170 mm.

Pourcentages (vol.) passant;

de 100 à 110°: 33,3
110 150°: 10,0
150 200°: 26,7

70,0

Essai 3. Rendement liquide (+ tétraline): 85 % par rapport au brai.

Perte au raffinage: 35% (poids).

Essai 4. Rendement liquide (+ tétraline): 57% par rapport au brai.

Fractionnement sous 170 mm.

Pourcentages (poids) passant:

de 70 à 150°: 10

150 240°: 44

54

Essai 5. Rendement liquide (+ tétraline): 56% par rapport au brai.

Au mélange de brai et de catalyseur, on ajoute de la tétraline et l'on poursuit l'hydrogénation destructive dans les conditions habituelles. La quantité d'hydrogène absorbé est beaucoup plus faible qu'en absence de tétraline, les produits sortants ne sont pas de bonne qualité.

Cette expérience montre que la tétraline a pour effet, d'accentuer la précipitation des complexes et d'arrêter la réaction prématurément. Si l'on ajoute trop de tétraline, l'hydrogénation devient tout à fait insignifiante.

Les produits volatils formés au cours de l'hydrogénation destructive, et parmi eux on peut compter de tétraline, empêchent donc la bonne marche de l'hydrogénation au même titre que le méthane. Il importe donc de conduire l'hydrogénation destructive dans des conditions telles, que non seulement les produits gazeux, mais aussi les produits volatils, soient éliminés d'une façon continue. La tendance naturelle sera alors de rétablir cet équilibre, ce qui se traduit par une nouvelle formation de produits volatils et l'on peut espérer obtenir ainsi la transformation presque intégrale du brai dans une seule opération, au lieu de tenter péniblement l'atteinte de ce but dans une suite d'opérations discontinues.

RESUME ET CONCLUSIONS.

Le présent travail expose une parti de nos études entreprises sur l'hydrogénation destructive du brai en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur.

Nous nous sommes appliqués à rechercher les différents facteurs qui interviennent dans cette réaction et à démontrer leur influence sur le rendement en produits liquides.

Au moment où nous avons entrepris cette étude, bien peu de choses étaient connues sur l'hydrogénation destructive et encore aujourd'hui, malgré une littérature plus abondante, il y a beaucoup de points qui restent obscurs, soit volontairement, afin de réaliser le maximum d'avance industrielle dans une matière qui sera tout de même, malgré tous les atavars, amenée à jouer un rôle important dans l'économie politique, soit que ces points n'aient pas encore été éclaircis suffisamment.

Dans cet ordre d'idées nous espérons avoir apporté une contribution à la connaissance des phénomènes complexes qui prennent naissance au cours de l'hydrogénation destructive.

Nous avons étudié ainsi l'influence de la température, de la pression, de la durée, du volume gazeux libre, de la composition des phases gazeuse et liquide sur la marche de l'opération. Nous avons notamment développé notre étude sur l'apparition du méthane au cours de l'hydrogénation destructive en avançant une nouvelle théorie sur sa formation. Cette théorie est basée sur de nombreuses expériences.

Nous avons démontré les relations intimes qui existent entre le catalyseur et la composition du liquide et nous avons pu prouver, que le mécanisme de l'hydrogénation destructive est en réalité bien plus compliqué qu'on aurait pu supposer.

L'étude que nous avons esquissée est forcément incomplète. Il aurait fallu, pour bien faire, y adjoindre un travail analogue, démontrant les relations des conditions d'hydrogénation destructive avec la qualité et la nature des produits obtenus. Il ne fait pas l'objet d'un doute que nous avons dans l'hydrogénation destructive un appareil très maniable en mains qui nous permet, pour ainsi dire, de façonner les molécules à notre volonté. Pour des raisons que nous ne désirons pas indiquer nous sommes forcés de remettre cette étude à plus tard.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Critiques des différentes méthodes de détermination de la viscosité des liquides. Étude spéciale de la viscosité des huiles minérales.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 7 Décembre 1931.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 11 Décembre 1931.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
DRESCH.